Ueber die Oxydationsprodukte

von

Chinolinbenzylchlorid.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

FRANZ GLYCKHERR

AUS HEIDELBERG.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0190

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Seitdem uns Skraup (Berl. Ber. XII, 2086 und Wiener Acad. Ber. LXXXI, II. 593) vor einigen Jahren eine ebenso elegante wie bequeme Darstellungsmethode des Chinolin's an die Hand gegeben hat, sind die Untersuchungen dieser interessanten Base wesentlich erleichtert worden. Ist mit dieser Synthese die schon vorher entwickelte Structur, wie sie aus der, practisch freilich bedeutungslosen, Synthese von Königs (Berl. Ber. XII, 453) hervorgeht, weiter bekräftigt, nach welcher das Chinolin als Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist, aufgefasst werden muss, so haben sich immerhin Thatsachen herausgestellt, die nicht so ganz einfach erklärt werden können; es ist dies namentlich das Verhalten der Additionsprodukte dieser Base gegen Silberoxyd und Kalilauge.

Erscheint nämlich nach der oben gegebenen Structurformel das Chinolin als eine tertiäre Base, so müssten die Additionsproducte desselben mit Halogenalkylen den halogenisirten Kohlenwasserstoffadditionsprodukten der Nitrilbasen analog sein. Aus diesen quaternären Ammoniumhalogenüren entstehen bekanntlich beim Behan-

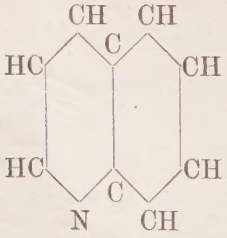
deln mit frisch gefälltem Silberoxyd die quaternären Ammoniumoxydhydrate: Verbindungen, die in Aether unlöslich sich durch ihre Löslichkeit in Wasser auszeichnen.

Claus und Himmelmann[1]) waren die Ersten, die ein solches Additionsprodukt des Chinolin's und zwar Chinolinbenzylchlorid dieser letztgenannten Einwirkung unterwarfen und, gestützt auf die dabei gemachten Beobachtungen, auf das abweichende Verhalten desselben gegenüber den quaternären Ammoniumhalogenüren hinwiesen. Dieselben erhielten nämlich kein Oxydhydrat, das in Aether unlöslich war, sondern eine Verbindung, die von Aether leicht aufgenommen wird und sich daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels als braun gefärbte, verharzte Masse abscheidet. Ferner erhielten Claus und Himmelmann durch Behandeln von Chinolinbenzylchlorid mit Kalilauge eine Base, die sich an der Luft leicht zersetzt, deren salzsaures Salz aber mit dem ursprünglichen Additionsprodukt identisch ist. Diese abweichenden Erscheinungen, die bis heute noch keine volle Erklärung gefunden haben, bilden gegenwärtig noch im hiesigen Laboratorium den Gegenstand verschiedenartiger Untersuchungen in Betreff der Structur der Halogenadditionsprodukte des Chinolin's.

[1]) Himmelmann, Inaug.-Dissert. Freiburg 1881.
Berl. Ber. 13, 2045.

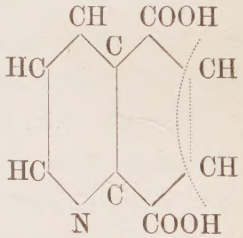
Es war desshalb von grossem Interesse zu erfahren, wie sich die Additionsprodukte gegen Oxydationsmittel verhielten, um daraus vielleicht einen Schluss auf die Structur derselben ziehen zu können, und ich unternahm es daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus, diese Einwirkung näher zu studiren.

Mit der Oxydation des Chinolin's selbst beschäftigten sich bereits früher S. Hoogewerff & W. A. van Dorp (Berl. Ber. 12. 1. 747) und W. Königs (Berl. Ber. 12. 1. 983). Diese Chemiker wandten als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat an, und erhielten hierbei eine bei 220° C. schmelzende zweibasische Säure, welcher, wegen ihrer nahen Beziehungen zum Pyridin, der Name Pyridindicarbonsäure beigelegt wurde. Da wir nun das Chinolin auffassen müssen als Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist, so folgt aus der Entstehung dieser letzt genannten Säure, dass sich unter diesen Umständen die Oxydation auf denjenigen Benzolkern wirft, in welchem keine Substitution durch Stickstoff stattgefunden hat, entsprechend der Formel:



Chinolin

giebt:



Pyridindicarbonsäure.

Unter der Annahme, dass bei der gleichen Behandlung der Additionsprodukte des Chinolin's mit Kaliumpermanganat die Reaktion analog der Bildung der Pyridindicarbonsäure aus der freien Base verliefe, konnte man dreierlei Resultate erwarten: entweder es entstehen

die gleichen Pyridinderivate, oder alkylirte, oder vielleicht in Folge der Wegoxydation der Alkylreste hydroxylirte Pyridincarbonsäuren.

Die Untersuchungen, die ich hierüber angestellt habe und die ich im Folgenden näher beschreiben werde, führten jedoch zu ganz anderen Resultaten, die einen wesentlichen Unterschied im Verlaufe der Reaktion documentiren.

Als Ausgangsmaterial wählte ich das von Himmelmann zuerst dargestellte und näher beschriebene Chinolinbenzylchlorid, da dasselbe ziemlich einfach und seiner grossen Krystallisationsfähigkeit wegen leicht rein erhalten werden kann.

Sowohl das Benzylchlorid als auch das Chinolin (letzteres nach der von Skraup angegebenen Methode hergestellt) wurden ausschliesslich aus der chemischen Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz bezogen.

Darstellung des Chinolinbenzylchlorid's.

In dickwandigen, 100 Grm. Flüssigkeit fassenden, Arzneiflaschen werden 30 Grm. Chinolin mit der gleichen Menge Benzylchlorid und einigen Tropfen Alkohol vermischt, die Flaschen mit Korken verschlossen, zugebunden und im Wasserbade langsam erwärmt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die vorher hellgelb gefärbte Flüssigkeit roth, bis endlich nach mehrstündigem Erhitzen der ganze Flascheninhalt zu einer dunkelrothen Masse erstarrt. Nach dem Erkalten löst man das Reaktionsprodukt in heissem Wasser, schüttelt die wässerige Lösung zur Entfernung des Farbstoffes mit Chloroform, und trennt die beiden Flüssigkeitsschichten mittelst eines Scheidetrichters. Beim Eindampfen der, durch den rothen Körper noch etwas gefärbten, wässerigen Lösung erhält man das Chinolinbenzylchlorid in durchsichtigen, fast farblosen tafelförmigen Krystallen, welche den Schmelzpunkt von 65° C. (uncorr.) zeigen.

Was den bei der Darstellung des Additionsproduktes sich bildenden Farbstoff anbetrifft, so möchte ich bemerken, dass derselbe bei der Herstellung fast aller Additionsprodukte ähnlicher Basen auftritt, und dass auch schon Treupel[1]) bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Cinchonin die Entstehung eines ebensolchen rothen Körpers beobachtet hat.

[1]) Treupel, Inaug.-Dissert. Freiburg 1881.

Oxydation des Chinolinbenzylchlorid's.

Versuch I.

In einer geräumigen Porzellanschale löste ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade 10 Gramm des Additionsproduktes in etwa zwei Liter Wasser auf und fügte der heissen Flüssigkeit unter häufigem Umrühren eine Lösung von übermangansaurem Kali in kleinen Portionen nach und nach hinzu, bis die ganze Menge der Permanganatlösung, die $3^1/_2$mal so viel von dem Salze enthielt, als das Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz betrug, verbraucht war.

Diese $3^1/_2$fache Menge des Oxydationsmittels entsprach gerade den 11 Atomen Sauerstoff, die nöthig wären, um unter Aboxydation des addirten Restes eine Pyridindicarbonsäure entstehen zu lassen, entsprechend der Formel:

$$C_{16}H_{14}NCl + 11\,O + KOH =$$

Chinolinbenzylchlorid

$(C_5H_3N)(COOH)_2 + C_6H_5COOH + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + KCl$

Pyridindicarbonsäure. Benzoësäure.

Die Oxydation trat sehr leicht ein, unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von Braunstein; gleichzeitig war hierbei — namentlich stark bei Beginn der Reaktion — ein Geruch wahrzunehmen, der unzweifelhaft an den von Geraniumblättern erinnert. Zur

Feststellung dieses sich hierbei bildenden Körpers oxydirte ich eine zweite Portion in einem grossen Glaskolben, dessen Oeffnung bis auf eine Ableitungsröhre, welche in Wasser tauchte, verschlossen war: Der Versuch blieb jedoch ohne Erfolg, da ausser etwas Kohlensäure nichts Nachweisbares überging.

Nachdem sämmtliche zugesetzte Kaliumpermanganatlösung vollständig entfärbt war, filtrirte ich von dem entstandenen Braunsteinniederschlage ab, und zog, um jeden Verlust zu vermeiden, den Rückstand noch einige Male mit heissem Wasser aus. Die vereinigten, stark alkalisch reagirenden weingelb gefärbten Flüssigkeiten wurden hierauf auf dem Wasserbade bis auf das Volumen von etwa $^1/_4$ Liter eingedampft, wobei sie sich bedeutend dunkler färbten. Beim Neutralisiren der Lösung mit verdünnter Salzsäure schäumte dieselbe in Folge der aus dem gebildeten kohlensauren Alkali entwickelten Kohlensäure stark auf, und bei fernerem Zusatz von Säure entstand in geringer Menge ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Beim Eindampfen des Filtrates schieden sich nur noch ganz geringe Mengen von dem Reaktionsprodukte aus, die jedoch vorherrschend aus Benzoësäure bestanden. Der durch Salzsäure erhaltene nach dem Abfiltriren getrocknete Niederschlag war in Wasser und Aether unlöslich, löste sich dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol auf, und reagirte dann auf Lackmuspapier schwach sauer. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich wieder eine leichte nicht krystallisirende voluminöse Masse aus, die nicht näher

untersucht werden konnte; dieselbe bestand offenbar aus einem Gemische von Zersetzungsprodukten, aus dem sich — durch Sublimation auf einem Uhrglase mit übergestülptem Glastrichter — Nadeln von reiner Benzoësäure in geringer Menge abscheiden liessen. Auf dem Uhrglase blieb eine etwas braungefärbte Masse zurück, die sich in Alkohol löste, aber daraus ebenfalls wieder als nicht einheitliche, zur Analyse ungeeignete Substanz ausfiel. Auch durch Destillation mit Wasserdämpfen konnten keine reinen Produkte erhalten werden, da sich ausser Spuren von Benzoësäure Nichts damit verflüchtigen liess. Die geringe Ausbeute, die bei diesem Versuche erzielt wurde, ferner das Auftreten von wenig Benzoësäure liessen sofort vermuthen, dass letztere ebenfalls nur als sekundäres Produkt, wahrscheinlich in Folge zu weit gegangener Reaktion, entstanden sei. Ich führte desshalb eine zweite Oxydation aus, genau unter denselben Bedingungen wie die erste, nur unter Anwendung von weniger Kaliumpermanganat.

Versuch II.

Schon bei dem ersten Oxydationsversuche hatte ich die Beobachtung gemacht, dass im Anfange der Reaktion die zugesetzte Lösung von übermangansaurem Kali viel rascher entfärbt wird als später, und dass gleichsam ein Moment eintritt, in dem keine Einwirkung mehr stattzufinden scheint. Dieser Umstand wurde bei dem zweiten Versuche berücksichtigt und die Oxydation an dem bezeichneten Punkte unterbrochen: Es waren bis zu diesem Momente zur Oxydation von 10 Gramm des

wasserfreien Salzes ungefähr 20 Gramm Kaliumpermanganat erforderlich: eine Menge, welche dem Verbrauch von 5 Atomen Sauerstoff bei der Reaktion entspricht.

Die von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Lösung reagirte wieder stark alkalisch und hatte eine schwach gelbliche Farbe. Die Flüssigkeit wurde ebenfalls, wie beim ersten Versuche, auf das Volum von etwa $^1/_4$ Liter eingedampft und die dunkelgefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, wobei dieselbe ebenfalls durch Kohlensäureentwickelung stark aufschäumte. Bei Zusatz von mehr Säure, als zur Neutralisation nöthig war, schied sich aus der heissen Lösung eine braune ölartige Masse aus, die sich bald als fester Körper zu Boden schlug. Von der überstehenden hellgelbgefärbten Flüssigkeit abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet lieferte derselbe beim Zerreiben ein feinkörniges hellbraunes Pulver. Durch weiteres Eindampfen des Filtrates konnte keine merkliche Menge des Produktes mehr ausgeschieden werden. Um den obenerwähnten Niederschlag von den ihm anhaftenden Beimengungen zu befreien, wurde derselbe in einem Becherglase mit wenig kaltem Alkohol übergossen; letzterer färbte sich sofort dunkelbraun, während am Boden des Glases eine fast farblose Substanz hinterblieb. Dieselbe wurde durch Filtration von der alkoholischen Lösung getrennt und in einer neuen Menge Alkohol unter Kochen gelöst. Die Lösung reagirte sauer und beim Verdunsten derselben schieden sich fast farblose grosse tafelförmige Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden konnten. Dieselben sind in kaltem

Wasser und Aether so gut wie unlöslich, und lösen sich auch in heissem Wasser nur in untergeordneter Menge auf, ebenso in kaltem Alkohol; heisser Alkohol dagegen nimmt sie leicht auf und erhält dadurch eine schön blau fluorescirende Farbe. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 196° C. (uncorr.), stimmt also nicht mit dem der im Eingange erwähnten Pyridindicarbonsäure.

Beim Eindunsten des ersten braungefärbten alkoholischen Auszuges hinterbleibt eine dunkle schmierige Masse, aus der durch Sublimation auf einem Uhrglase ebenfalls merkliche Mengen von Benzoësäure erhalten werden konnten.

Da die krystallisirt erhaltene, bei 196° C. schmelzende Säure keinen Wassergehalt zeigte, so wurde die bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz direct zur Elementaranalyse verwandt, um den Kohlenstoffgehalt derselben fest zu stellen.

Die mit Kupferoxyd in offener Röhre ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I.

Bei Anwendung von 0,283 Grm. Substanz wurden erhalten 0,7289 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1988 Grm. Kohlenstoff

= 70,24% C.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,1401 Grm. Wasser, entsprechend 0,0156 Grm. Wasserstoff

= 5,51% H.

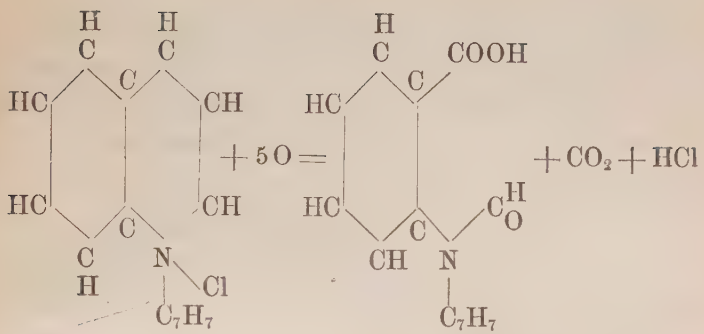
II.

Bei einer zweiten Analyse wurden erhalten aus 0,2644 Grm. Substanz = 0,6831 Grm. Kohlensäure; der hieraus berechnete Kohlenstoff beträgt 0,1863 Grm. = 70,46% C.

An Wasser wurde aus derselben Menge Substanz erhalten 0,1356 Grm., entsprechend 0,0151 Grm. Wasserstoff = 5,69% H.

Mit Rücksicht darauf, dass zur Bildung einer Säure von 70% Kohlenstoffgehalt offenbar bei der Oxydation viel weniger Sauerstoff erforderlich ist, als zur Bildung von Pyridindicarbonsäure, ferner unter Berücksichtigung des Umstandes, dass Benzoësäure nur in sehr geringem Masse — wahrscheinlich als sekundäres Produkt — entsteht, endlich mit Rücksicht auf die grosse Differenz des Kohlenstoffgehaltes der erhaltenen Säure gegenüber dem der Pyridinsäure, sprach Herr Professor Claus die Ansicht aus, dass hier ein ganz anderer Verlauf der Reaktion zu Grunde liegen müsse, als der ist, welcher der Bildung der Pyridinsäure aus Chinolin entspricht; und zwar suchte er den Vorgang bei der Oxydation so zu erklären, dass er annahm, die Spaltung erfolge in dem stickstoffhaltenden Kern und trete zwischen Stickstoff und Kohlenstoff ein: Und diese Ansicht sollte durch die weiteren Untersuchungen ihre vollständige Bestätigung finden.

Der Verbrauch von fünf Atomen Sauerstoff auf ein Molekül Chinolinbenzylchlorid findet (abgesehen von den sich nebenbei bildenden Produkten) etwa in folgender Umsetzungsgleichung einen Ausdruck:



und es müsste also hiernach eine Formylbenzylamidobenzoësäure gebildet werden, was in der That der Fall war, denn die Formel derselben verlangt:

70,5% C und 5,1% H,

während die Elementaranalysen, wie schon oben ausführlich angegeben, nachstehende Zahlen ergaben:

C = 70,24%	C = 70,46%
H = 5,51 „	H = 5,69 „

Da diese Säure neben der Carboxylgruppe noch den Formylrest enthält, so musste sich dieselbe auch mit alkoholischer Natronlauge verseifen lassen und unter Abspaltung von Ameisensäure in die Benzylamidobenzoësäure übergehen. Diese Eigenschaft der Säure wurde beobachtet, bevor wir genaueren Einblick in den Verlauf der Reaktion hatten.

Wir glaubten nämlich anfangs, dass, ebenso wie ein Theil des addirten Benzyl-Restes als Benzoësäure abgespalten wird, ein anderer Theil zu Benzoyl oxydirt werde, so dass also das Hauptreaktionsprodukt ein zusammenkrystallisirtes Gemenge von Benzyl- und Benzoyl-Amidobenzoësäure darstelle. Dem entsprechend wurde

die Säure mit etwa 70% alkoholischer Natronlauge eine Stunde lang gekocht und alsdann die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es schieden sich hierbei auf Zusatz von mehr Säure, als zur Neutralisation erforderlich war, kleine verfilzte Nadeln aus, die einen leichten voluminösen Niederschlag bildeten. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Auflösen in kochendem Alkohol reagirte die Lösung sauer; beim Verdunsten des Alkohols krystallisirten je nach der Concentration der Lösung entweder feine büschelförmige lange Nadeln oder concentrisch gruppirte dicke Prismen aus; der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 176° C. (uncorr.). Dieselbe ist in Wasser und Aether fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol. Die Analysen stimmten auf die Formel einer Benzylamidobenzoësäure.

Analysen.

Zur Krystallwasserbestimmung wurden 0,245 Grm. der freien Säure längere Zeit auf 110° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt; sie ergaben einen Verlust von 0,0002 Grm.; diese Gewichtsabnahme ist jedenfalls nur auf mechanisch anhaftendes Wasser zurückzuführen und die Verbindung selbst enthält demnach kein Krystallwasser.

Die mit Kupferoxyd in offener Röhre ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I.

Bei Anwendung von 0,208 Grm. Substanz wurden erhalten 0,563 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,153 Grm. Kohlenstoff = 73,56% C.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,112 Grm. Wasser, entsprechend 0,0124 Grm. Wasserstoff

= 5,95% H.

II.

Bei einer zweiten Analyse wurden erhalten aus 0,2365 Grm. Substanz 0,6415 Grm. Kohlensäure; der hieraus berechnete Kohlenstoff beträgt 0,175 Grm.

= 73,99% C.

An Wasser wurde aus derselben Menge Substanz erhalten 0,1225 Grm., entsprechend 0,0136 Grm. Wasserstoff = 5,75% H.

III.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden 0,3805 Grm. Substanz verbrannt und daraus ein Volumen von 18,0^{ccm} Stickstoff erhalten, bei einer Temperatur von 22° C. und einem Barometerstand von 732^{mm}; es berechnet sich hieraus nach der Formel:

$$\frac{\gamma\ (h - w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ .\ t)} + 0{,}00125$$

Das Gewicht des erhaltenen Volumen Stickstoff zu 0,0198 Grm. = 6,41% N.

Ein Vergleich der für die Formel der Benzylamidobenzoësäure $C_{14}H_{13}NO_2$ verlangten Zahlen mit den gefundenen ergiebt:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C =	74,01%	73,56%	73,99%
H =	5,72 „	5,95 „	5,75 „
N =	6,17 „	6,41 „	—

Benzylamidobenzoësäure.

Diese Säure wird dadurch erhalten, dass man deren formylirtes Derivat mit alkoholischer Natronlauge verseift und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; hierbei scheidet sich dieselbe aus, einen voluminösen Niederschlag bildend, der aus kleinen verfilzten Nadeln besteht. Von der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgewaschen und in kochendem Alkohol gelöst, krystallisiren aus der heissen Lösung je nach den Concentrationsverhältnissen entweder lange Nadeln, oder radial angeordnete dicke Prismen aus, deren Flächen starken Glanz zeigen. Wie schon oben angegeben liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 176° C. (uncorr.). Dieselbe ist in Wasser und Aether schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol, während sie von kaltem Alkohol nur schwer aufgenommen wird.

Salzsaures Salz der Benzylamidobenzoësäure.

Man erhält dasselbe am besten, wenn man die freie Säure in einem Gemische von concentrirter Salzsäure und starkem Alkohol löst, wozu meist etwas Erwärmen auf dem Wasserbade nöthig ist. Zur Abscheidung des Salzes muss man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen, da sich die Verbindung beim Eindampfen leicht zersetzt. Es scheidet sich hierbei das salzsaure Salz in schön glänzenden, wasserhellen, grossen tafelförmigen Krystallen ab, die einen Schmelzpunkt von 104 bis 106° C. (uncorr.) zeigen. Mit Wasser in Berührung gebracht zersetzt sich die Verbindung sofort, indem sich freie Säure wieder abscheidet; in absolutem Alkohol löst sie sich, jedoch immer unter theilweiser Zersetzung, wesshalb auch eine Halogenbestimmung unterlassen werden musste, da dieselbe aus den angeführten Gründen doch keine sicheren Schlüsse auf die Formel der Verbindung hätte ziehen lassen.

Platindoppelsalz der Benzylamidobenzoësäure.

Wie bereits oben angegeben, zersetzt sich das salzsaure Salz beim Umkrystallisiren sehr leicht in seine Componenten, wesshalb es auch nie ganz frei von anhaftender Salzsäure erhalten werden kann, und aus diesem Grunde hätte eine Halogenbestimmung keine genauen Resultate ergeben können; es wurde desshalb versucht, das Platindoppelsalz der Säure zu gewinnen und dasselbe zum Zwecke der Feststellung der Formel zur Analyse zu verwenden.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die warme Lösung des salzsauren Salzes in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als schön hellgelb gefärbter Niederschlag aus, der sich beim Stehen an der Luft dunkler färbt. Der frisch bereitete Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und die Verbindung mit kochendem Alkohol behandelt; sie löst sich hierbei, allerdings ebenfalls unter theilweiser Zersetzung, mit röthlicher Farbe auf und beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich ein Gemenge von krystallisirter Säure mit schönen orangegelben Täfelchen des Platindoppelsalzes aus, welch beide Verbindungen leicht auf mechanischem Wege getrennt werden können. Das Doppelsalz ist in Wasser sehr

schwer löslich und schmilzt bei 188° C. (uncorr.), indem es unter starkem Aufblähen Zersetzung erleidet. Zur Krystallwasserbestimmung wurden 0,235 Grm. des Salzes längere Zeit auf 105° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt, ohne dass eine merkliche Gewichtsabnahme stattgefunden hätte: Die Verbindung enthält also kein Krystallwasser.

Zur Platinbestimmung wurden 0,209 Grm. des Doppelsalzes im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht geglüht: es blieb ein Rückstand von 0,047 Grm. Platin, entsprechend = 22,49% Pt.

Eine zweite Platinbestimmung, zu welcher 0,248 Grm. der trocknen Substanz genommen wurden, lieferte nach dem Verbrennen des organischen Theils der Verbindung einen Platinrückstand von 0,0565 Grm., entsprechend = 22,78% Pt.

Es berechnen sich für die Formel:

$$(C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NHC_7H_7\end{matrix}HCl)_2PtCl_4$$

= 22,72% Pt.

Berechnet:	Gefunden:
22,72% Pt.	I. 22,49% Pt.
	II. 22,78% Pt.

Natriumsalz der Benzylamidobenzoësäure.

Das Natriumsalz der Säure wurde so dargestellt, dass eine Portion der freien Säure mit wenig Wasser übergossen wurde und hierzu unter Erwärmen eine verdünnte wässerige Lösung von reiner Soda so lange zugefügt, bis eben noch eine kleine Menge von freier Säure ungelöst war, um keinen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali zu erhalten. Hierauf wurde die Lösung des Natriumsalzes von der restirenden freien Säure abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich aus der Flüssigkeit Krystalle ausschieden, die bei langsamem Verdunsten der Lösung grosse farblose Tafeln bilden, die an der Luft sehr leicht verwittern.

Silbersalz der Benzylamidobenzoësäure.

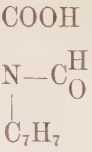
Um das Silbersalz der Säure zu erhalten, wurde eine gesättigte alkoholische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt; es schied sich hierbei eine geringe Menge eines weissen käsigen Niederschlages aus, der sich in Alkohol ziemlich leicht löst und beim längeren Stehen an der Luft schwarz wird. Eine Analyse dieser Verbindung konnte nicht gemacht werden, da gleichzeitig mit dem Silbersalz stets ein Theil von unveränderter Säure mit ausfiel, und wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes durch Auflösen und Umkrystallisiren nicht von demselben getrennt werden konnte.

Da mir von der Benzylamidobenzoësäure keine sehr grossen Mengen zur Verfügung standen, unterliess ich die Versuche, weitere Salze dieser Verbindung darzustellen, da die Formel derselben durch die Analysen der freien Säure und des Platindoppelsalzes ja hinreichend genau nachgewiesen war.

Formylbenzylamidobenzoësäure.

Das Kaliumsalz dieser Säure bildet, wie bereits früher erwähnt, das Hauptreaktionsprodukt bei der Oxydation von Chinolinbenzylchlorid mittelst übermangansaurem Kali. Aus der heissen wässerigen Lösung dieser Verbindung scheidet sich die freie Säure auf Zusatz von Salzsäure als mehr oder weniger braun gefärbte ölige Masse aus, die beim Erkalten ein festes körniges Pulver bildet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bildet die Formylbenzylamidobenzoësäure farblose, stark glänzende Tafeln, die einen Schmelzpunkt von 196° C. (uncorr.) zeigen. Die Säure ist in Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge geht dieselbe in die schon näher beschriebene Benzylamidobenzoësäure über.

Der Uebersicht wegen seien hier nochmals die Resultate zweier Elementaranalysen dieser Verbindung angegeben:

Berechnet auf die Formel 

ergiebt sich für:

C = 70,5%
H = 5,1%,

während zwei Verbrennungen, die in offener Röhre mit Kupferoxyd vorgenommen wurden, folgende Zahlen finden liessen:

I. C = 70,24% H = 5,51%
II. C = 70,46% H = 5,69%.

Salze der Formylbenzylamidobenzoësäure.

Analog wie bei der Benzylamidobenzoësäure wurde auch hier versucht, ein salzsaures Salz und daraus die Doppelverbindung mit Platinchlorid zu erhalten; es gelang dies jedoch nicht, da sich die Formylbenzylamidobenzoësäure sowohl in concentrirter Salzsäure als auch in einem Gemische von Alkohol und concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur in sehr geringen Quantitäten löst und aus den Lösungen beim Verdunsten derselben keine salzsaure Verbindung ausfällt. Auch auf Zusatz von Platinchlorid zu irgend einer der Lösungen schied sich keine Doppelverbindung aus, so dass von der Herstellung dieser beiden Salze Abstand genommen werden musste.

Bei der Darstellung des Natronsalzes der Säure tritt die störende Eigenschaft derselben zu Tage, dass dieselbe beim Kochen mit kohlensaurem Natron in wässeriger oder alkoholischer Lösung sehr leicht verseift wird und dadurch in die Benzylamidobenzoësäure übergeht. Um dies zu vermeiden, wurde eine alkoholische Lösung der freien Säure mit einer Lösung von metallischem Natrium in Alkohol versetzt und unter dem Recipienten der Luftpumpe eingedunstet; Krystalle scheiden sich hierbei nicht aus, sondern die Lösung erstarrt nach und nach zu einer fast farblosen gummiartigen Masse, die sich in Alkohol löst; von Wasser wird sie ebenfalls aufgenommen, jedoch immer unter theilweiser

Ausscheidung von freier Säure, so dass dieses Salz in keiner zur Analyse geeigneten Form erhalten werden konnte.

Das Barytsalz wurde dadurch erhalten, dass die freie Säure in Wasser suspendirt und unter vorsichtigem schwachem Erwärmen kohlensaurer Baryt in kleinen Portionen so lange zugesetzt wurde, bis eben noch ein kleiner Theil freier Säure in der Flüssigkeit ungelöst war. Hiervon abfiltrirt, wurde die Lösung unter der Luftpumpe eingeengt, wobei ebenfalls ein zähes, gummiartiges Produkt zurückblieb, das nicht näher untersucht werden konnte.

Ebenso blieb der Versuch, durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer Lösung von essigsaurem Blei ein reines Bleisalz zu erhalten, ohne Erfolg, wesshalb denn auch auf die Darstellung anderer Salze dieser Säure Verzicht geleistet wurde.

Oxydation von Chinolinbenzylchlorid mit Silberoxyd.

Um das Verhalten verschiedener Oxydationsmittel gegen Chinolinbenzylchlorid kennen zu lernen, versuchte ich das Salz mittelst feuchten Silberoxydes zu oxydiren. Zu dem Ende wurde eine ziemlich concentrirte heisse Lösung von 10 Grm. der Verbindung mit der berechneten Menge Silberoxyd in einer Schale zusammengerieben. Es tritt hierbei sofort Reaktion ein: schwarzes Silber scheidet sich aus, während die überstehende Flüssigkeit hellgelb gefärbt wird. Filtrirt und die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt, scheidet sich ebenfalls eine hellbraun gefärbte Masse aus, die sich in heissem Alkohol löst und beim Verdunsten des Lösungsmittels als dunkler unkrystallisirter Körper wieder ausfällt. Wegen der geringen Ausbeute, welche dieses Oxydationsverfahren liefert, konnten leider bis jetzt noch keine einheitlichen Verbindungen aus dem Reaktionsprodukte abgeschieden werden; die weiteren Untersuchungen hierüber sollen aber später fortgesetzt werden.

Oxydation der aus Chinolinbenzylchlorid abgeschiedenen Base.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Chinolinbenzylchlorid mit Kali erhielten Claus und Himmelmann[1]) einen weissen Körper, der sich in Aether löst, beim Verdunsten desselben aber eine dunkle schmierige Masse bildet. Wenn nun bei der Oxydation von Chinolinbenzylchlorid auch wohl angenommen werden kann, dass durch Einwirkung des Alkali's zuerst diese Base abgeschieden, im Moment ihres Freiwerdens aber durch den Sauerstoff des übermangansauren Kali's zur Formylbenzylamidobenzoësäure oxydirt wird, so war es immerhin von Interesse zu erfahren, wie sich die freie, durch Kali aus dem Salze abgeschiedene Base gegen Kaliumpermanganat verhält.

Zur Ausführung dieses Versuches übergoss ich die wässerige Lösung von Chinolinbenzylchlorid mit einer Schicht Aether und fügte unter Umschütteln frisch bereitete Kalilauge zu, so dass der entstehende Niederschlag sich direkt in dem überstehenden Aether lösen konnte. Nachdem durch Kalilauge keine Fällung mehr eintrat, hob ich die ätherische Lösung ab und brachte dieselbe in eine Porzellanschale, die etwa 2 Liter Wasser enthielt. Hierauf setzte ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach eine Lösung von Kaliumperman-

[1]) Berl. Ber. 13, 2045.

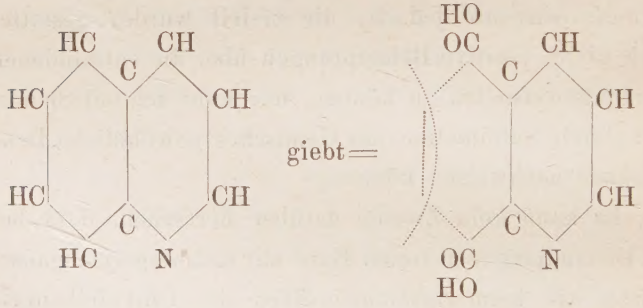
ganat hinzu: Es trat sofort Reaktion ein, indem die Lösung des übermangansauren Kali's rasch entfärbt wurde und sich Braunstein abschied. Der Aether verdunstet hierbei langsam, während das Wasser die sich bildenden Alkalisalze aufnimmt. Nachdem die zur Bildung der Säure nöthige Menge der Permanganatlösung zugesetzt war, wurde von dem gebildeten Braunstein abfiltrirt und die alkalische, weingelb gefärbte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure fiel bei fernerem Zusatz von Säure ein braungefärbter flockiger Körper aus, der seinem Aeussern nach zu urtheilen, ganz an die rohe Säure, die bei der Oxydation des Salzes entsteht, erinnert. Die geringe Ausbeute jedoch, die erzielt wurde, gestattet noch nicht, positive Behauptungen über die entstandenen Produkte aufstellen zu können, nur habe ich mit Sicherheit durch Sublimation des Gemisches gewöhnliche Benzoësäure nachweisen können.

Es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass bei der Behandlung der freien Base mit Kaliumpermanganat, ebenso wie beim Zusammenreiben des Chinolinbenzylchlorid's mit Silberoxyd die Oxydation zu energisch vor sich geht, denn sonst liesse sich die geringe Ausbeute der entstehenden Produkte bei diesen beiden letztgenannten Versuchen wohl kaum erklären.

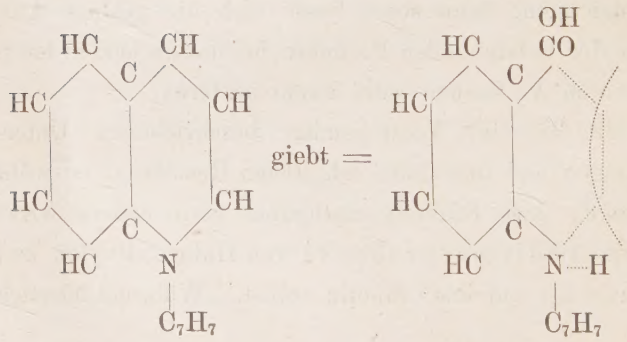
Mit den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen und den dabei erhaltenen Resultaten ist wohl erwiesen, dass Kaliumpermanganat ganz anders wirkt auf die Additionsprodukte von Halogenalkylen und Chinolin als auf das Chinolin selbst. Während nämlich

bei der Oxydation von Chinolin mit übermangansaurem Kali eine Pyridindicarbonsäure sich bildet, also die Bindung zwischen denjenigen Kohlenstoffatomen gelöst wird, welche nicht dem den Stickstoff tragenden Benzolkerne angehören, geht die Reaktion bei der gleichen Behandlung der Chinolinadditionsprodukte mit Permanganat in der Weise vor sich, dass die Spaltung des Kernes zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eintritt, während der andere Benzolkern vollständig erhalten bleibt, unter Bildung einer alkylirten Amidobenzoësäure; folgende Schemata veranschaulichen diesen Vorgang:

I. Chinolin.



II. Chinolinbenzylchlorid.



Da im Chinolin das Stickstoffatom zu einem der, beiden Kernen gemeinschaftlich angehörenden, Kohlenstoffatome in der Orthostellung sich befindet, so muss man nach der letzt genannten Reaktion unbedingt annehmen, dass bei der Oxydation die Orthoamidobenzoësäure gebildet wird. Da nun bis jetzt die Benzylorthoamidobenzoësäure noch nicht bekannt ist, so behalte ich mir vor, dieselbe synthetisch aus der Orthoamidobenzoësäure mittelst Benzylchlorid darzustellen, um die Identität der beiden Produkte sicher zu beweisen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im September 1883.

Franz Glyckherr.